

Cosmetics contg. mixed citric acid esters - with aliphatic alcohols and diols as water-in-oil emulsifiers

Patent Number : BE-823123

International patents classification : A61K-007/48

• **Abstract :**

BE-823123 A Cosmetic product contains mixed esters with acid no. 0-12 derived from (a) aliphatic diols; (b) citric or acetylcitric acid and (c) aliphatic 12-30C monoalcohols the molar ratio (a):(b):(c) being about $n:n+1:n+3$ ($n = 1-11$, esp. 1-3). Pref. (a) are 1,2-propyleneglycol, diethyleneglycol or 1-,4-butanediol and (c) is pref. a mixt. of cetyl alcohol with oleyl or stearyl alcohol. Esp. in skin creams; products have excellent consistency and storage stability and are easily removed. The esters are water-in-oil emulsifiers.

• **Publication data :**

Patent Family : BE-823123 A 19750609 DW1975-26 *
NL7414884 A 19750616 DW1975-26

DE2361716 A 19750626 DW1975-27

DK7405929 A 19750811 DW1975-37

JP50089542 A 19750718 DW1975-37

FR2254308 A 19750814 DW1975-40

BR7410323 A 19760629 DW1976-29

BR7502278 A 19761005 DW1976-46

IT1026917 B 19781020 DW1979-01

Priority n° : 1973DE-2361716 19731212

Covered countries : 8

Publications count : 9

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL & CIE GMBH

• **Accession codes :**

Accession N° : 1975-42667W [26]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B09 E10-E04D

Derwent Classes : D21 E17

• **Update codes :**

Basic update code : 1975-26

Equiv. update code : 1975-26; 1975-27;
1975-37; 1975-40; 1976-29; 1976-46; 1979-
01

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

A 61 K 7-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2361 716 A1

11

Offenlegungsschrift 23 61 716

21

Aktenzeichen: P 23 61 716.5

22

Anmeldetag: 12. 12. 73

43

Offenlegungstag: 26. 6. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes

71

Anmelder: Henkel & Cie. GmbH, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder: Reese, Günter, Dipl.-Chem. Dr.; Scheuermann, Fanny, Dipl.-Chem. Dr.;
4000 Düsseldorf; Kachel, Helmut, Dipl.-Chem. Dr.; 2850 Bremerhaven

DT 2361 716 A1

ORIGINAL INSPECTED

© 6. 75 509 826/798

6/80

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4796

"Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes"

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes auf Basis von Mischestern aus aliphatischen Diolen, Citronensäure und langkettigen aliphatischen monofunktionellen Alkoholen als Wasser-in-Öl-Emulgatoren.

Es wurde gefunden, daß kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes mit einem Gehalt an Mischestern mit Säurezahlen von 0 bis 12 aus

- a) aliphatischen Diolen,
- b) Citronensäure bzw. Acetylcitronensäure und
- c) aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül

in einem Molverhältnis $a : b : c$ von etwa $n : n + 1 : n + 3$, wobei n eine ganze Zahl von 1 - 11, insbesondere 1 - 3 darstellt, vorzügliche Konsistenz und ausgezeichnete Haltbarkeit aufweisen.

Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als Wasser - in - Öl - Emulgatoren dienenden Mischester erfolgt durch Umsetzen der Ausgangskomponenten a), b) und c) nach bekannten Veresterungsverfahren. Dabei wird so weitgehend verestert, daß die Hydroxylgruppen der Komponenten a) und c) bis zu einer Hydroxylzahl von höchstens 6 und die Carboxylgruppen der Citronensäure bis zu einer Gesamtsäurezahl von höchstens 12 umgesetzt werden. Dabei wird die Hydroxylgruppe der Citronensäure

nicht umgesetzt; es kann vor der Veresterung eine Maskierung dieser Hydroxylgruppe durch Acetylierung vorgenommen werden.

Eine weitgehende Veresterung der Ausgangskomponenten setzt voraus, daß äquivalente Mengen, berechnet nach der Summe der Hydroxylfunktionen von a) und c) und der Carboxylfunktionen der Citronensäure umgesetzt werden. Das bedeutet im einfachsten Fall, daß 1 Mol aliphatisches Diol mit 2 Mol Citronensäure bzw. Acetylcitronensäure und 4 Mol aliphatischem monofunktionellem Alkohol umgesetzt wird.

Für die Herstellung der in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen als Wasser - in - Öl - Emulgatoren einsetzbaren Mischester geeignete Diole sind zum Beispiel Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Diglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol.

Beispiele für aliphatische monofunktionelle Alkohole mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül, die für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischester geeignet sind, stellen Lauryl-, Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Ceryl-, Triacontyl-, Oleyl-, Linoleyl-, Erucayl- und Brassidylalkohol, verzweigt-kettige Oxoalkohole, sowie 2-Alkyl-Alkanole (Guerbet-Alkohole) in reiner Form oder in Gestalt von Gemischen dar, wie sie durch Hydrierung natürlich vorkommender Fettsäuregemische erhalten werden können.

Bei Verwendung gesättigter unverzweigter aliphatischer monofunktioneller Alkohole erhält man feste Mischester, bei Einsatz ungesättigter und/oder verzweigter aliphatischer monofunktioneller Alkohole dagegen Mischester,

die bei Raumtemperatur cremeartig bis halbflüssig sind. Als Wasser-in-Öl-Emulgatoren sind prinzipiell sowohl die Mischester auf Basis gesättigter unverzweigter Alkohole als auch auf Basis ungesättigter oder verzweigter Alkohole geeignet, jedoch sind letztere im Hinblick auf deren leichtere Einarbeitbarkeit in kosmetische Präparationen vorzuziehen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen, insbesondere Hautcremes, sind glatt und geschmeidig, zeigen kein unangenehmes Gefühl des Klebens auf der Haut und werden leicht von der Haut aufgenommen. Sie zeigen eine vorzügliche Konsistenz und eine sehr gute Temperaturstabilität. Bei der Herstellung der Emulsionen lassen sich die relativ hohen Wasseranteile leicht einarbeiten. Die erfindungsgemäßen W/O-Cremes zeigen eine sehr gute Haltbarkeit bei längerer Lagerung.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen, insbesondere Hautcremes, an Mischestern aus aliphatischen Diolen, Citronensäure bzw. Acetylcitronensäure und langkettigen Alkoholen beträgt 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zubereitung. Eine Kombination mit anderen bekannten Wasser-in-Öl-Emulgatoren ist dabei ohne weiteres möglich, wenn Gründe der preislichen Gestaltung dies erforderlich erscheinen lassen. Weitere in derartigen kosmetischen Zubereitungen übliche Wirkstoffe, wie Vitamine, Hormonpräparate, Pflanzextrakte und andere, sowie Parfümöle lassen sich ohne Schwierigkeiten einarbeiten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Zunächst wird die Herstellung einiger für die Zubereitung der erfindungsgemäßen kosmetischen Produkte, insbesondere Hautcremes, verwendeter Mischester beschrieben.

Mischester A aus 1,2 - Propylenglykol - Citronensäure - Oleyl/Cetylalkohol⁺ 1 : 2 : 4

In einen 1 Liter 3-Halsrundkolben mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Kühler, der mit einer Vorlage verbunden war, wurden 154 g Citronensäure, 416 g Oleyl-Cetylalkohol und 0,6 g Zinnschliff als Katalysator gegeben. Die Mischung wurde unter Einleiten eines schwachen N₂-Stromes auf 150°C erhitzt und 1 1/2 Stunden bei dieser Temperatur belassen (nach 1 Stunde erfolgte Anlegung von leichtem Vakuum zur vollständigen Entfernung des gebildeten Reaktionswassers).

Der als hellgelbes bis gelbes Öl vorliegende Partial-ester wurde in der zweiten Stufe unter Zugabe von 32 g 1,2-Propylenglykol und 0,6 g Zinnschliff zu Ende verestert. Dabei wurde die Reaktionstemperatur auf 180 - 190°C erhöht und die Umsetzung innerhalb 4 bis 5 Stunden durchgeführt (nach 3 Stunden unter Anlegen von Vakuum, das langsam auf ca. 15 Torr verstärkt wird). Die End-Säurezahl lag unter 10. Der Rohester (548 g) wurde mit Kohle/Bleicherde gebleicht und filtriert: Bräunliche, dünnschmalzig-ölige Masse (Tropfpunkt ca. 37°C, SZ = 227, JZ = 36).

Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis:

2,0 Mol Citronensäure

1,0 Mol 1,2-Propylenglykol

4,0 Mol Oleyl/Cetylalkohol.

5

wobei der theor. Menge 1,2-Propylenglykol 5 % Überschuß zugesetzt wurden.

^xBei dem Oleyl-Cetylalkohol handelte es sich um ein Gemisch mit etwa 60 - 70 % Oleylalkohol, 25 - 33 % Cetylalkohol und geringen Mengen kürzerkettiger Alkohole, dessen Jodzahl 45 - 50, Hydroxylzahl 210 - 220 und Erstarrungsbereich 30 - 37°C betrug.

Mischester B aus 1,2-Propylenglykol-Citronensäure-Oleyl/Cetylalkohol 2 : 3 : 5

Die Herstellung erfolgte wie vorstehend beschrieben, wobei in der ersten Stufe 171 g Citronensäure mit 384 g Oleyl-Cetylalkohol umgesetzt wurden und der entstandene Partialester mit 47 g 1,2-Propylenglykol zur Reaktion gebracht wird. Nach Aufarbeitung resultierte eine bräunliche, dünnflüssige Masse mit Tropfpunkt ca. 35°C, SZ unter 10, VZ = 241, JZ = 34.

Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis

3,0 Mol Citronensäure
2,0 Mol 1,2-Propylenglykol
5,0 Mol Oleyl/Cetylalkohol

wobei der theor. Menge 1,2-Propylenglykol 5 % Überschuß zugesetzt wurden.

Mischester C aus 1,2-Propylenglykol-Citronensäure-Cetyl/Stearylalkohol^x 1 : 2 : 4

Die Herstellung erfolgte wie bei Mischester A beschrieben, wobei in erster Stufe 154 g Citronensäure mit 416 g Cetyl/Stearylalkoholgemisch umgesetzt wurden und der entsprechende Partialester mit 32 g 1,2-Propylenglykol zur Reaktion gebracht wurde. Nach der üblichen Auf-

arbeitung lag der Ester als gelblich-karamellfarbene, etwas hartwachsige Masse vor (Tropfpunkt ca. 50°C , SZ = unter 10, VZ = 225, JZ = 0,5). Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis:

2,0 Mol Citronensäure
1,0 Mol 1,2-Propylenglykol
4,0 Mol Cetyl/Stearylalkohol

wobei der theor. Menge 1,2-Propylenglykol 5 % Überschuß zugesetzt wurden.

^xBei dem eingesetzten Cetyl/Stearylalkohol handelte es sich um ein Gemisch aus etwa gleichen Anteilen Cetylalkohol und Stearylalkohol.

Mischester D aus Diglykol-Citronensäure-Cetyl/Stearylalkohol 1 : 2 : 4

Unter Beibehaltung der beim Mischester A angeführten Arbeitsweise wurden in erster Stufe 151 g Citronensäure mit 408 g Cetyl/Stearylalkoholgemisch umgesetzt und der so erhaltene Partialester mit 41 g Diäthylenglykol zur Reaktion gebracht. Das Endprodukt lag als gelbliche, hartwachsige Masse vor (550 g vor der Bleichung), Tropfpunkt ca. 52°C , SZ = unter 10, VZ = 228, JZ = 0,3. Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis:

2,0 Mol Citronensäure
1,0 Mol Diäthylenglykol
4,0 Mol Cetyl/Stearylalkohol

Mischester E aus Diglykol-Citronensäure-Oleyl/Cetylalkohol 2 : 3 : 5

Die Herstellung erfolgte nach der Arbeitsweise wie bei Mischester A beschrieben: Es wurden in erster Stufe 166 g

Citronensäure mit 373 g Oleyl/Cetylalkohol umgesetzt und das entstandene Partialestergemisch mit 61 g Diäthylenglykol zur Reaktion gebracht. Nach Bleichung und Filtration des Rohesters (546 g) lag das Endprodukt als gelblich-braune, etwas schmalzig-viskose Masse vor. Tropfpunkt ca. 38°C , SZ = unter 10, VZ = 244, JZ = 34. Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis:

3,0 Mol Citronensäure
2,0 Mol Diäthylenglykol
5,0 Mol Oleyl/Cetylalkohol

Mischester F aus 1,4-Butandiol-Citronensäure-Cetyl/
Stearylalkohol 2 : 3 : 5

Die Herstellung erfolgte nach der Arbeitsweise wie bei Mischester A beschrieben: Es wurden in erster Stufe 140 g Citronensäure mit 317 g Cetyl/Stearylalkoholgemisch umgesetzt und das entstandene Partialestergemisch mit 43 g 1,4-Butandiol zur Reaktion gebracht. Nach Bleichung und Filtration des Rohesters (449 g) lag das Endprodukt als gelbliche, hart- bis sprödetalgige Masse vor. Tropfpunkt ca. 50°C , SZ unter 10, VZ = 249, JZ = unter 1). Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis:

3,0 Mol Citronensäure
2,0 Mol 1,4-Butandiol
5,0 Mol Cetyl/Stearylalkohol

Mischester G aus 1,4-Butandiol-Citronensäure-Oleyl/
Cetylalkohol 1 : 2 : 4

Die Herstellung erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie bei Mischester A beschrieben: 152 g Citronensäure

wurden mit 412 g Oleyl/Cetylalkohol zum Partialester umgesetzt und dieser in der zweiten Stufe mit 36 g 1,4-Butandiol abgeestert. Das Endprodukt liegt als bräunliche, dünnschmalzige, ölige Masse vor. Tropfpunkt ca. 37°C , SZ = unter 10, VZ = 236, JZ = 36.

Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältnis:

2,0 Mol Citronensäure

1,0 Mol 1,4-Butandiol

4,0 Mol Ocenol 45/50.

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Mischester wurden erfindungsgemäße Wasser-in-Öl-Hautcremes nach den in nachfolgender Tabelle 1 genannten Grundrezepturen hergestellt. Hierbei wurden alle fettlöslichen Substanzen bei ca. 60°C zusammengeschmolzen. Die Wasserphase wurde auf ca. 65°C erwärmt und in die Fettphase eingeührt. Während des Abkühlens können bei etwa 30°C die Duftstoffe und Wirkstoffe zugesetzt werden.

T a b e l l e 1Grundzusammensetzung von Wasser-in-Öl-Cremes in %

	Creme						
	1	2	3	4	5	6	7
Vaseline DAB VI	25,0		40,0	10,0		44,0	40,0
Erdnußöl	20,0						
Ölsäuredecylester	5,0			5,0			
Paraffinöl		10,0					
Bienenwachs		5,0		2,0			3,0
2-Octyldodecanol		20,0					
Capryl-Caprinsäure-							
Triglycerid				20,0			
Erdnußhartfett					40,0		
Calciumstearat		1,5					
Glycerinmonooleat							3,0
Mischester A	10,0						
Mischester B		8,0					
Mischester C			10,0				
Mischester D				8,0			
Mischester E					10,0		
Mischester F						6,0	
Mischester G							4,0
Glycerin				3,0			
Wasser	39,8	55,3	49,8	51,8	49,8	49,8	49,8
p-Oxybenzoesäure-							
methylester	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

10

Alle hergestellten Cremes besaßen vorzügliche Konsistenz und Geschmeidigkeit. Sie zeigten keine Trennungerscheinungen, weder bei erhöhter Temperatur um 40°C noch bei niedriger Temperatur um - 6°C. Die erhaltenen Cremes sahen sehr ansprechend aus und besaßen fast keinen Eigengeruch. Ihre Haltbarkeit bei Lagerung über mehrere Monate war bemerkenswert gut.

11

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mischestern mit Säurezahlen von 0 bis 12 aus
- a) aliphatischen Diolen,
 - b) Citronensäure bzw. Acetylcitronensäure und
 - c) aliphatischen monofunktionellen Alkoholen
- mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül in einem Molverhältnis $a : b : c$ von etwa $n : n + 1 : n + 3$, wobei n eine ganze Zahl von 1 - 11, insbesondere 1 - 3 darstellt.
- 2) Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diolkomponente der Mischester 1,2 - Propylenglykol, Diäthylenglykol oder 1,4 - Butandiol eingesetzt wird.
- 3) Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes, nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als monofunktionelle Alkoholkomponente ein Oleyl/Cetylalkoholgemisch oder Cetyl/Stearylalkoholgemisch eingesetzt wird.
- 4) Kosmetische Zubereitungen, insbesondere Hautcremes, nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Mischester in einer Menge von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.